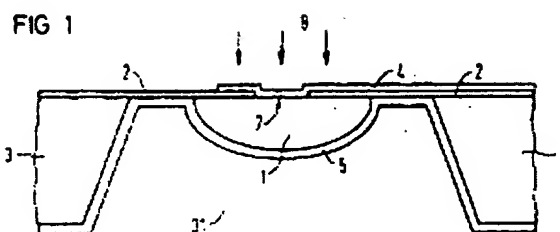


Sensor for detecting gases by means of exothermic catalytic reactions

Patent number: DE3743399
Publication date: 1989-07-06
Inventor: NUSCHELER FRANZ DIPL ING (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
- international: G01N27/16; G01N27/14; (IPC1-7): B01D53/00; G01N27/16
- european: G01N27/16
Application number: DE19873743399 19871221
Priority number(s): DE19873743399 19871221

Also published as: JP1203956 (A)[Report a data error here](#)**Abstract of DE3743399**

The sensor contains a semiconductor component (1) which bears a catalyst layer (4). The gas detection is carried out via the temperature change of the semiconductor component (1) caused by an exothermic catalytic reaction of the gas on the catalyst surface. The catalyst layer (4) is applied in a planar structure above the thermally insulated component (1) and, at least outside the thermal insulation, is separated from the structure by means of an insulating passivating layer (2).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 37 43 399 A 1

⑦① Aktenzeichen: P 37 43 399.7
⑦② Anmeldetag: 21. 12. 87
⑦③ Offenlegungstag: 6. 7. 89

⑤① Int. Cl. 4:
G 01 N 27/16
B 01 D 53/00
// B 01 J 35/02, 23/40,
21/06, 29/04

DE 37 43 399 A 1

⑦④ Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑦⑤ Erfinder:
Nuscheler, Franz, Dipl.-Ing., 8000 München, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

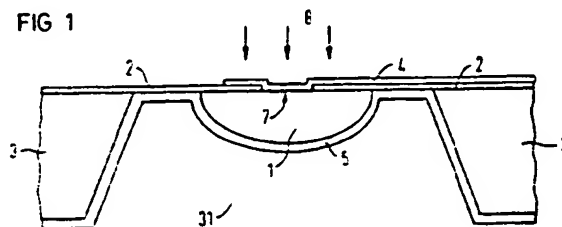
DE-OS 35 19 576 A1
US 41 64 539
US 35 64 474

⑤④ Sensor zum Nachweis von Gasen durch exotherme katalytische Reaktionen

Sensor zum Nachweis von Gasen durch exotherme katalytische Reaktionen.

Der Sensor enthält ein Halbleiterbauelement (1), das eine Katalysatorschicht (4) trägt. Der Gasnachweis erfolgt über die von einer exothermen katalytischen Reaktion des Gases an der Katalysatoroberfläche verursachte Temperaturänderung des Halbleiterbauelements (1). Die Katalysatorschicht (4) ist in einem planaren Aufbau oberhalb des thermisch isolierten Bauelementes (1) aufgebracht und mindestens außerhalb der thermischen Isolation durch eine isolierende Passivierungsschicht (2) vom Aufbau getrennt.

FIG 1



DE 37 43 399 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Sensor mit einem Halbleiterbauelement, das mit einer Katalysatorschicht versehen ist und das in einem Substrat thermisch isoliert enthalten ist, zum Nachweis von Gasen durch exotherme katalytische Reaktionen.

Es ist bekannt (siehe z. B. DE 35 19 397 A1), Gase dadurch nachzuweisen, daß die Wärme aus einer exothermen katalytischen Reaktion des Gases mit z. B. dem Sauerstoff der Umgebungsluft an einer Katalysatoroberfläche registriert wird. Es sind einige Sensoren bekannt, die für einen Gasnachweis der beschriebenen Art verwendbar sind (siehe z. B. DE 35 19 397 A1, English Electric Valve Company Limited, GB: Datenblatt, S.J. Gentry, A. Jones: J. appl. Chem. Biotechnol. 1978, 28, 727, S. J. Gentry, T.A. Jones: Sensors and Actuators, 4 (1983), 581, S.J. Gentry, P.T. Walsh: Sensors and Actuators, 5 (1984), 229, F. Nuscheler: Proc. 2 international meeting on chemical sensors, 1986, p 235, O. Koeder: Dissertation am Lehrst. für Technische Elektronik, 1986, K. Hardtl, W. Kubler, J. Riegel: Sensoren-Technologie und Anwendung NTG Fachberichte 93, Bad Nauheim, 1986, 97). Alle diese Sensoren sind nach dem gleichen Prinzip aufgebaut. Sie enthalten ein Element, das zur Temperaturmessung geeignet ist. Auf ihrer Oberfläche weisen sie eine Katalysatorschicht auf, die so gewählt ist, daß das nachzuweisende Gas an ihrer Oberfläche katalytisch verbrennt oder reagiert. Dabei wird Wärme frei, die zu einer Erhitzung des Sensorelementes führt. Die Temperaturänderung des Sensorelementes hat eine Signaländerung zur Folge.

Eine Vielzahl von Katalysatoren ist aus dem Stand der Technik bekannt (siehe z. B. DE 35 19 397 A1). Platinkatalysatoren sind zur Verbrennung von Wasserstoff geeignet. Platin- oder Platin-Rodium-Katalysatoren bei 200 bis 250°C eignen sich für die Erzeugung von NO aus NH_3 unter Zugabe von Sauerstoff. NO verbrennt bei 100°C an einem Katalysator aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gel zu NO_2 . CO läßt sich bei Temperaturen ab 150°C an einem Katalysator aus Palladium zu CO_2 oxidieren. Der Ablauf der katalytischen Reaktion ist von der Grundtemperatur des Katalysators und vom Katalysator abhängig. Im allgemeinen läuft die katalytische Reaktion erst ab einer Mindesttemperatur ab.

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von Halbleitern ist es empfehlenswert, Halbleiterbauelemente als Sensoren zu verwenden. Aus DE 35 19 397 A1 ist ein Aufbau bekannt, in dem eine mit einer Katalysatorschicht versehene Diode über eine dünne, thermisch isolierende Schicht aus Siliziumdioxid oder -nitrid thermisch isoliert an einem Substratkörper aufgehängt ist. Die Katalysatorschicht bedeckt den Bereich der Diode und ragt über die isolierende Schicht hinweg. Die Katalysatorschicht hat außerhalb des Bereichs, in dem sie mit der isolierenden Schicht in Kontakt steht, Kontakt mit der Substratoberfläche. Da die Diode möglichst gut von der Umgebung thermisch isoliert sein muß, damit nicht die zum Nachweis benötigte Wärme in die Umgebung abfließt, muß die Katalysatorschicht möglichst dünn sein. Bei sehr dünnen Katalysatorschichten wird deren Lebensdauer durch Diffusion in den Halbleiter, durch Legierungen an der Grenzschicht, geringen Verbrauch des Katalysators oder durch Oberflächenoxidationen herabgesetzt. Weitere Nachteile dieses Aufbaus sind, daß bei Messungen mit wasserstoffhaltigen Gasen das Sensorsignal negativ durch H^+ -Diffusion in den Halbleiter beeinflußt wird und daß der Katalysator kaum

strukturiert werden kann, da er sich auf der Rückseite befindet, wo kein Photoprozeß möglich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Sensor anzugeben, bei dem die H^+ -Diffusion in den Halbleiter bei Messung wasserstoffhaltiger Gase vermieden wird und bei dem die Lebensdauer der Katalysatorschicht gegenüber dem Stand der Technik vergrößert wird.

Die Aufgabe wird mit einem Sensor nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 gelöst, wie dies im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegeben ist.

Die Passivierungsschicht vermindert die H^+ -Diffusion in den Halbleiter.

Die Katalysatorschicht kann z. B. durch Photoprozeß beliebig strukturiert werden, da sie an der Oberfläche des Aufbaus angeordnet ist. Sie kann z. B. streifenförmig ausgeführt werden, um bei größerer Schichtdicke den gleichen Querschnitt aufzuweisen. Dadurch besteht keine Notwendigkeit, die Katalysatorschicht möglichst dünn zu machen. Die katalytische Schicht kann so dick aufgetragen werden, daß sie über die gewünschte Lebensdauer hinweg funktionsfähig bleibt.

Der Sensor nach Anspruch 2 hat alle Vorteile eines planaren Aufbaus. Insbesondere ist es möglich, eine Zeolithschicht als weitere Selektiveinrichtung auf der Katalysatorschicht abzuscheiden. Zeolithschichten können nur in planaren Strukturen in homogener Dicke hergestellt werden.

Der Sensor nach Anspruch 3 hat den Vorteil, daß für die Katalysatorschicht auch elektrisch nicht leitende Materialien verwendet werden können, da die Metallbeschichtung als Kontakt und Leiterbahn benutzt werden kann.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen, die in den Figuren dargestellt sind, näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen Sensor in planarem Aufbau, bei dem die Katalysatorschicht gleichzeitig Kontakt ist.

Fig. 2 zeigt einen Sensor in planarem Aufbau, bei dem unter der Katalysatorschicht eine Metallschicht zur Kontaktierung vorgesehen ist.

Die planare Sensoranordnung in Fig. 1 enthält ein temperaturempfindliches Halbleiterbauelement 1. Das Halbleiterbauelement 1 ist z. B. eine Diode, ein Dünnschichtwiderstand oder ein Transistor. Das Halbleiterbauelement 1 ist mit Hilfe einer Passivierungsschicht 2 in einer Aussparung 31 eines Substrats 3 aufgehängt. Die Passivierungsschicht 2 besteht z. B. aus SiO_2 oder Si_3N_4 . Die Passivierungsschicht 2 hat thermisch und elektrisch isolierende Eigenschaften und ist mechanisch stabil. Die Passivierungsschicht 2 besorgt die mechanische Aufhängung des Halbleiterbauelements 1 an dem Substrat 3 bei gleichzeitiger thermischer Isolation des Halbleiterbauelements 1 von dem Substrat 3. Die Passivierungsschicht 2 hat eine Dicke von etwa 0,5 μm . Die Passivierungsschicht 2 bedeckt das Substrat und das Halbleiterbauelement 1. Oberhalb des Halbleiterbauelements 1 weist die Passivierungsschicht 2 eine Öffnung 7 auf. Auf die Passivierungsschicht 2 folgt eine Katalysatorschicht 4. Die Katalysatorschicht 4 steht im Bereich der Öffnung 7 in Kontakt mit dem Halbleiterbauelement 1. Die Katalysatorschicht 4 besteht z. B. aus Palladium oder Platin. Sie hat eine Dicke von etwa 100 bis 150 nm. Die Katalysatorschicht 4 besteht aus einem Katalysator, der elektrisch leitfähig ist. Daher kann die Katalysatorschicht 4 zugleich als Kontakt- und Leiterbahn für das Halbleiterbauelement 1 benutzt werden. Da sich die Katalysatorschicht 4 an der Oberseite des Aufbaus befindet, kann

BEST AVAILABLE COPY

die Katalysatorschicht 4 durch einen Photoprozeß beliebig strukturiert werden. Daher gibt es keine Einschränkungen an die Dicke der Katalysatorschicht 4. Da die Katalysatorschicht 4 nur im Bereich der Öffnung 7 in Kontakt mit dem Halbleiterbauelement 1 und damit mit dem Halbleitermaterial steht, ist eine Diffusion von H^+ -Ionen vom Katalysator in den Halbleiter praktisch nicht möglich. Auf der Rückseite des Halbleiterbauelementes 1 ist eine Kontaktschicht 5 vorgesehen. Die Kontaktschicht 5 dient als Rückseitenkontakt für das Halbleiterbauelement 1. Die Kontaktschicht 5 besteht z. B. aus Titan. Die Kontaktschicht 5 muß elektrisch leitfähig sein. Gleichzeitig sollte die Kontaktschicht 5 möglichst schlechte Wärmeleitfähigkeit haben, da sie eine Verbindung vom Halbleiterbauelement 1 zum Substrat 3 darstellt. Diese Bedingungen werden von Titan gut erfüllt. Im Betrieb des Sensors wirkt nachzuweisendes Gas in der Richtung auf das Halbleiterbauelement 1 ein, die durch Pfeile 8 angedeutet ist. An der Katalysatorschicht 4 reagiert das nachzuweisende Gas katalytisch mit z. B. dem Sauerstoff der Umgebungsluft, wobei Wärme frei wird. Diese Wärme führt zu einer Erhitzung des Halbleiterbauelementes 1. Die Temperaturänderung des Halbleiterbauelementes 1 wird registriert. Damit die Empfindlichkeit der Messung nicht dadurch reduziert wird, daß Wärme im Substrat 3 abfließt, ist das Halbleiterbauelement 1 möglichst gut vom Substrat 3 thermisch isoliert.

In Fig. 2 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Sensors dargestellt. Der Sensor ist genauso aufgebaut wie der Sensor in Fig. 1. Er enthält das Halbleiterbauelement 1, das über die Passivierungsschicht 2 in der Aussparung 31 des Substrats 3 aufgehängt ist. Die Passivierungsschicht 2 sorgt für die thermische Isolation des Halbleiterbauelementes 1 vom Substrat 3. Auf der Rückseite trägt das Halbleiterbauelement 1 und das Substrat 3 die Kontaktschicht 5 aus z. B. Titan. Die Passivierungsschicht 2 bedeckt das Substrat 3 und das Halbleiterbauelement 1 bis auf die Öffnung 7. Auf die Passivierungsschicht 2 folgt eine Metallschicht 6. Die Metallschicht 6 besteht z. B. aus Aluminium. Im Bereich der Öffnung 7 folgt die Metallschicht 6 unmittelbar auf das Halbleiterbauelement 1. Auf die Metallschicht 6 folgt die Katalysatorschicht 4. Die Metallschicht 6 dient als Kontakt und als Leiterbahn. Daher kann die Katalysatorschicht 4 in diesem Fall elektrisch nicht leitfähig sein. Das bietet die Möglichkeit die Anzahl der möglichen Katalysatoren um die elektrisch nicht leitfähigen Katalysatoren zu erweitern. Der Betrieb des Sensors erfolgt analog demjenigen aus Fig. 1.

Patentansprüche

1. Sensor mit einem Halbleiterbauelement, das mit einer Katalysatorschicht versehen ist und das in einem Substrat thermisch isoliert enthalten ist, zum Nachweis von Gasen durch exotherme katalytische Reaktionen, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:
 - a. auf der Oberfläche des Halbleiterbauelementes (1) ist eine Passivierungsschicht (2) vorgesehen,
 - b. auf der Passivierungsschicht (2) ist die Katalysatorschicht (4) vorgesehen.
2. Sensor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:
 - a. die Passivierungsschicht (2) weist eine Öffnung (7) auf, durch die die Kontaktierung des

Halbleiterbauelementes (1) erfolgt,
b. zur Rückseitenkontaktierung des Halbleiterbauelementes (1) ist eine Kontaktschicht (5) vorgesehen, die von der Katalysatorschicht (4) elektrisch isoliert ist.

3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen planaren Aufbau.
4. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht (4) aus einem elektrisch leitenden Katalysator besteht, daß die Katalysatorschicht (4) mit dem Halbleiterbauelement (1) in Kontakt steht und daß die Katalysatorschicht (4) als Kontaktierung für das Halbleiterbauelement (1) vorgesehen ist.
5. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß unter der Katalysatorschicht (4) eine Metallschicht (6) als Leiterbahn vorgesehen ist, so daß als Katalysatorschicht (4) ein nichtleitender Katalysator verwendbar ist.

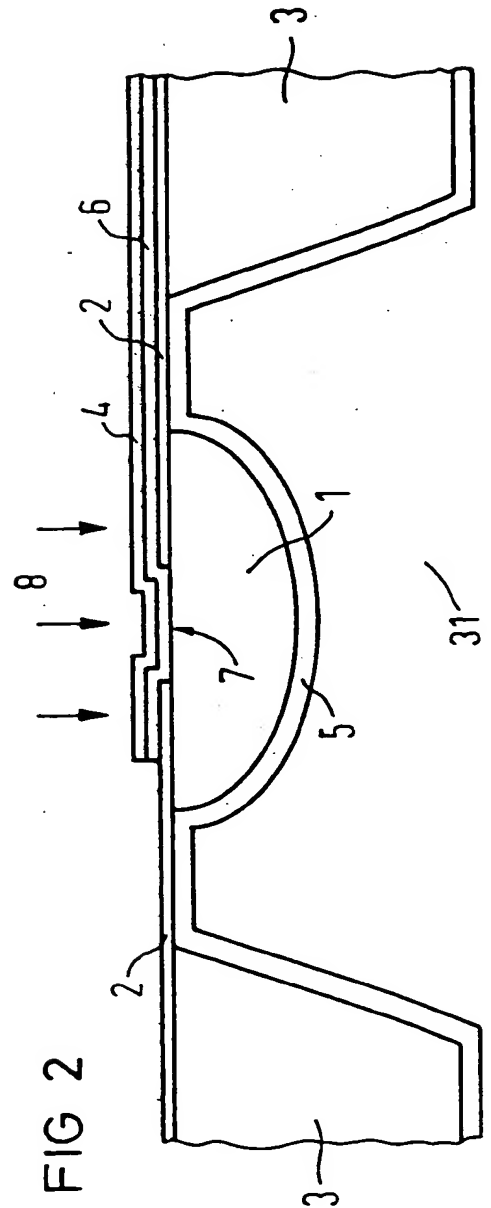
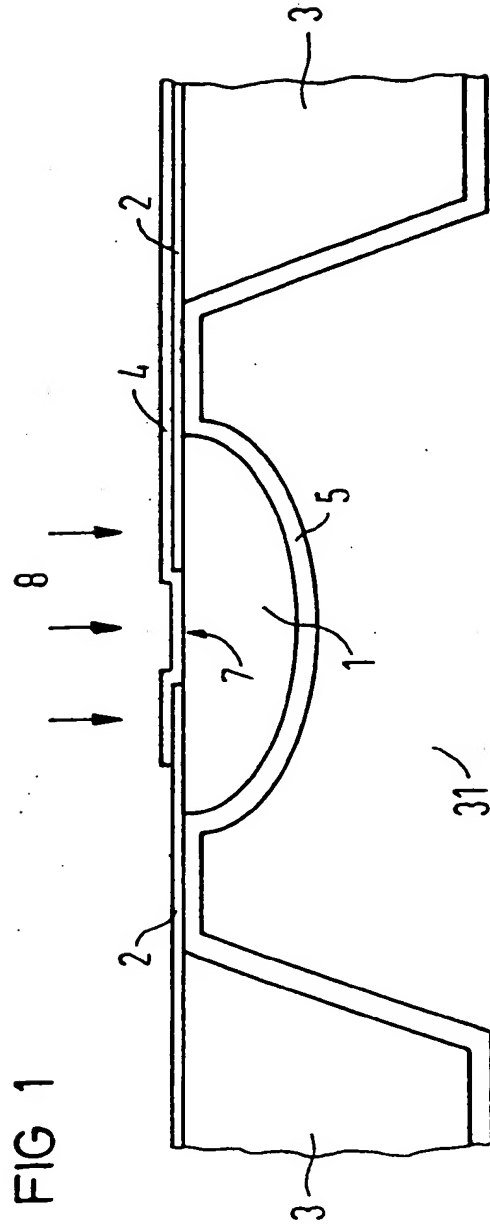
Nummer:
 Int. Cl.⁴:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

87 P 8 1 2 1 DE
 37 43 399
 G 01 N 27/16
 21. Dezember 1987
 6. Juli 1989

8*

1/1

3743399



BEST AVAILABLE COPY

908 827/120